

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-012455

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

C08L 71/02
C08L 33/06
C08L 43/04
C08L 83/10
// C09J133/06
C09J143/04

(21)Application number : 09-167119

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1997

(72)Inventor : YAMAUCHI YASUSHI
MURAYAMA YUKIHIKO
ISHIZAWA HIDEAKI

(54) ROOM-TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a room-temperature-curable composition which can give a matte cured surface without detriment to properties such as elongation and tensile strength when used as a sealing material and is made proof against being contaminated by the adhesion of dust and dirt after application.

SOLUTION: This composition comprises a polymer (a) having a backbone essentially consisting of a polyether, having a number-average molecular weight of 4,000-30,000 and having at least one crosslinkable hydrolyzable silyl group, a polymer (b) having a backbone essentially consisting of a (meth)acrylic ester copolymer, having a number-average molecular weight of 6,000-30,000 and having at least one crosslinkable hydrolyzable silyl group and a compound (c) being a copolymer of ethylene glycol with propylene glycol, containing 5-90 mol.% ethylene glycol and having a number-average molecular weight of 200-5,000. 10-200 pts.wt. component (c) is present per 100 pts.wt. total components (a) and (b).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3507660

[Date of registration] 26.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12455

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02
33/06		33/06
43/04		43/04
83/10		83/10
// C 0 9 J 133/06		C 0 9 J 133/06
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-167119

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月24日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 山内 康司

大阪府堺市築港新町3-5-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 村山 之彦

大阪府堺市築港新町3-5-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 石澤 英亮

京都市南区上烏羽上調子町2-2 積水化
学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 シーリング材としての伸び性や引張り強度などの物性を損なうことなく硬化後の表面が艶消しされ、また、施工後、粉塵やほこり等の付着による汚れも防ぐことができる室温硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 主鎖が本質的にポリエーテルであり、数平均分子量が4000~30000で架橋可能な加水分解性のシリル基を少なくとも1つ有する重合体、

(b) 主鎖が本質的に(メタ)アクリル酸エステル共重合体であり、数平均分子量が6000~30000で架橋可能な加水分解性のシリル基を少なくとも1つ有する重合体及び、(c) エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体でエチレングリコールを5~90モル%含有し、数平均分子量が200~5000の化合物からなり、(a) と (b) の合計100重量部に対して (c) が10~200重量部である室温硬化性組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 主鎖が本質的にポリエーテルであり、数平均分子量が 4000～30000 で架橋可能な加水分解性のシリル基を少なくとも 1 つ有する重合体、

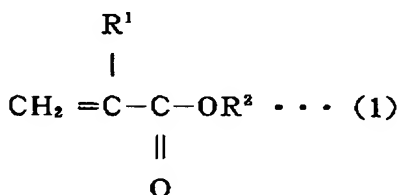
(b) 主鎖が本質的に (メタ) アクリル酸エステル共重合体であり、数平均分子量が 6000～30000 で架橋可能な加水分解性のシリル基を少なくとも 1 つ有する重合体及び、

(c) エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体でエチレングリコールを 5～90 モル% 含有し、数平均分子量が 200～5000 の化合物からなり、

(a) と (b) の合計 100 重量部に対して (c) が 10～200 重量部であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項 2】 (d) 請求項 1 記載の重合体 (a) の存在下で下記一般式 (1) で表されるビニル系単量体を重合して得られる重合体及び、

【化 1】



(式中、R¹ は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数が 1～10 の置換又は非置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、R² は炭素数 1～20 の置換又は非置換の 1 価の炭化水素基を表す)

請求項 1 記載の化合物 (c) からなり、(d) 100 重量部に対して (c) が 10～200 重量部であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載の重合体 (a)、請求項 1 記載の重合体 (b) 及び、

(e) 数平均分子量が 200～5000 のポリエチレングリコールからなり、(a) と (b) の合計 100 重量部に対して (e) が 2～200 重量部であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項 4】 請求項 2 記載の重合体 (d) 及び、請求項 3 記載のポリエチレングリコール (e) からなり、

(d) 100 重量部に対して (e) が 2～200 重量部であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項 5】 請求項 1 記載の重合体 (a)、請求項 1 記載の重合体 (b) 及び、

(f) n-パラフィン (融点 20～150℃)、流動パラフィン及び n-アルカンから選ばれる少なくとも一種の化合物からなり、(a) と (b) の合計 100 重量部に対して (f) が 2～200 重量部であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項 6】 請求項 2 記載の重合体 (d) 及び、請求項 5 記載の化合物 (f) からなり、(d) 100 重量部に

2

対して (f) が 2～200 重量部であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項 7】 請求項 1 記載の重合体 (a)、請求項 1 記載の重合体 (b) 及び、

(g) 融点が 10～200℃であるアミン化合物、融点が 10～200℃であるアミド化合物、融点が 10～200℃である脂肪酸、融点が 10～200℃であるアルコール、及び融点が 10～200℃である脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも一種の化合物からなり、

(a) と (b) の合計 100 重量部に対して (g) が 0.1～20 重量部であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項 8】 請求項 2 記載の重合体 (d) 及び、請求項 7 記載の化合物 (g) からなり、(d) 100 重量部に対して (g) が 0.1～20 重量部であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項 9】 請求項 1 記載の重合体 (a)、請求項 1 記載の重合体 (b) 並びに、請求項 1 記載の化合物

(c)、請求項 3 記載のポリエチレングリコール

(e)、請求項 5 記載の化合物 (f) 及び請求項 7 記載の化合物 (g) から選ばれる少なくとも 2 種以上の化合物群からなり、(a) と (b) の合計 100 重量部に対して前記化合物群が 0.1～200 重量部であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項 10】 請求項 2 記載の重合体 (d) 及び、請求項 9 記載の化合物群からなり、(d) 100 重量部に対して前記化合物群が 0.1～200 重量部であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大気中の湿気と反応してゴム状に硬化する室温硬化性組成物であって、各種の被着体に対する接着性に優れ、シーリング材や接着剤として有用な室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 大気中の湿気と反応してゴム状に硬化する重合体として、加水分解性のシリル基を少なくとも 1 つ有し、主鎖が本質的にポリプロピレンオキサイドであり、数平均分子量が 6300～15000 であるポリエーテルを有効成分として含有するものが提案されている (例えば、特公昭 61-18582 号公報)。

【0003】

このような加水分解性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体は、シーリング材や接着剤として使用されるが、外壁の目地等に使用する場合、シーリング材の表面が粉塵や排気ガス等により経年で汚れ、見苦しくなり外観上大きな問題となっている。この対策としては、コーティング剤や塗料をシーリング材表面に塗工する方法があるが、両者とも作業工程が増え、コストアップになってしまうという問題がある。また、加水分解性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体に、高分子可塑剤

を添加する提案もあるが（特公昭60-8024号公報）、十分な防汚性を示すには至っていない。

【0004】

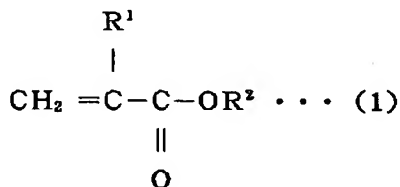
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を鑑みてなされたもので、その目的は、シーリング材としての伸び性や引張り強度などの物性を損なうことなく硬化後の表面が艶消しされ、また、施工後、粉塵やほこり等の付着による汚れも防ぐことができる室温硬化性組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の室温硬化性組成物（以下、本発明1という）は、（a）主鎖が本質的にポリエーテルであり、数平均分子量が4000～30000で架橋可能な加水分解性のシリル基を少なくとも1つ有する重合体、（b）主鎖が本質的に（メタ）アクリル酸エステル共重合体であり、数平均分子量が6000～30000で架橋可能な加水分解性のシリル基を少なくとも1つ有する重合体及び、（c）エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体でエチレングリコールを5～90モル%含有し、数平均分子量が200～5000の化合物からなり、（a）と（b）の合計100重量部に対して（c）が10～200重量部であることを特徴とする。

【0006】請求項2記載の室温硬化性組成物（以下、本発明2という）は、（d）請求項1記載の重合体（a）の存在下で下記一般式（1）で表されるビニル系単量体を重合して得られる重合体及び、

【化2】



（式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数が1～10の置換又は非置換の1価の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数1～20の置換又は非置換の1価の炭化水素基を表す）

請求項1記載の化合物（c）からなり、（d）100重量部に対して（c）が10～200重量部であることを特徴とする。

【0007】請求項3記載の室温硬化性組成物（以下、本発明3という）は、請求項1記載の重合体（a）、請求項1記載の重合体（b）及び、（e）数平均分子量が200～5000のポリエチレングリコールからなり、（a）と（b）の合計100重量部に対して（e）が2～200重量部であることを特徴とする。

【0008】請求項4記載の室温硬化性組成物（以下、本発明4という）は、請求項2記載の重合体（d）及び、請求項3記載のポリエチレングリコール（e）から

(3)

特開平11-12455

4

なり、（d）100重量部に対して（e）が2～200重量部であることを特徴とする。

【0009】請求項5記載の室温硬化性組成物（以下、本発明5という）は、請求項1記載の重合体（a）、請求項1記載の重合体（b）及び、（f） n -パラフィン（融点20～150℃）、流動パラフィン及び n -アルカンから選ばれる少なくとも一種の化合物からなり、（a）と（b）の合計100重量部に対して（f）が2～200重量部であることを特徴とする。

10 【0010】請求項6記載の室温硬化性組成物（以下、本発明6という）は、請求項2記載の重合体（d）及び、請求項5記載の化合物（f）からなり、（d）100重量部に対して（f）が2～200重量部であることを特徴とする。

【0011】請求項7記載の室温硬化性組成物（以下、本発明7という）は、請求項1記載の重合体（a）、請求項1記載の重合体（b）及び、（g）融点が10～200℃であるアミン化合物、融点が10～200℃であるアミド化合物、融点が10～200℃である脂肪酸、融点が10～200℃であるアルコール、及び融点が10～200℃である脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも一種の化合物からなり、（a）と（b）の合計100重量部に対して（g）が0.1～20重量部であることを特徴とする。

20 【0012】請求項8記載の室温硬化性組成物（以下、本発明8という）は、請求項2記載の重合体（d）及び、請求項7記載の化合物（g）からなり、（d）100重量部に対して（g）が0.1～20重量部であることを特徴とする。

30 【0013】請求項9記載の室温硬化性組成物（以下、本発明9という）は、請求項1記載の重合体（a）、請求項1記載の重合体（b）並びに、請求項1記載の化合物（c）、請求項3記載のポリエチレングリコール（e）、請求項5記載の化合物（f）及び請求項7記載の化合物（g）から選ばれる少なくとも2種以上の化合物群からなり、（a）と（b）の合計100重量部に対して前記化合物群が0.1～200重量部であることを特徴とする。

40 【0014】請求項10記載の室温硬化性組成物（以下、本発明10という）は、請求項2記載の重合体（d）及び、請求項9記載の化合物群からなり、（d）100重量部に対して前記化合物群が0.1～200重量部であることを特徴とする。

【0015】以下、本発明1について説明する。

【0016】本発明1で用いられる重合体（a）は、主鎖が本質的にポリエーテルであり、架橋可能な加水分解性のシリル基を少なくとも1つ有するものである。上記重合体（a）は、具体的には、例えば、アリル基を有するポリオキシアルキレンをVIII族遷移金属の存在下で、下記の一般式

$$X_3-a \text{ Si } R_a \text{ H}$$

(式中、Rは1価炭化水素基及びハロゲン化1価炭化水素基から選択した基、aは0、1または2、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基及びケトキシメート基より選択した基または原子を示す)で表されるヒドロシリコン化合物と反応させることにより得られる。

【0017】上記重合体(a)の主鎖であるポリオキシアルキレンとしては例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン及びポリオキシブチレン等が挙げられるが、得られる室温硬化性組成物の硬化物の耐水性が良くかつ、シーリング材としての弾性を確保するという点でポリオキシプロピレンが好ましい。また、架橋可能な加水分解性のシリル基としてはメトキシシリル基およびエトキシシリル基等のアルコキシシリル基が、反応後有害な副生成物を生成しないという点から好ましい。

【0018】また、重合体(a)の分子量は、4000未満では硬化物の伸びが十分でなく、30000より大きいと硬化前の粘度が高すぎ、配合工程での作業性が悪くなるので、4000~30000に限定される。特に、分子量が10000~30000で分子量分布(Mw/Mn)が1.6以下のものが、作業性と硬化物の伸びのバランスに優れるので好ましい。

【0019】上記重合体(a)としては、例えば、鐘淵化学社製：商品名「サイリル5A03」、「MSポリマーS-203」及び旭硝子社製：商品名「エクセスターESS-2410」等が市販されており、これらを使用することが出来る。

【0020】本発明1で用いられる重合体(b)は、主鎖が本質的に(メタ)アクリル酸エステル共重合体であり、架橋可能な加水分解性のシリル基を少なくとも1つ有するものである。上記重合体(b)は、具体的には、例えば、次の(1)~(4)に示した方法により得られる。

【0021】(1)特開昭54-36395号公報に記載されているように、アリル基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体をVIII族遷移金属の存在下で、下記の一般式

$$X_3-a \text{ Si } R_a \text{ H}$$

(式中、Rは1価炭化水素基及びハロゲン化1価炭化水素基から選択した基、aは0、1または2、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基及びケトキシメート基より選択した基または原子を示す)で表されるヒドロシリコン化合物と反応させる方法。

【0022】(2)特開昭57-179210号公報に記載されているように、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを、アルコキシシリル基を含有する(メタ)アクリル酸エステル、及びメルカプト基を含有する連鎖移動剤の存在下で共重合させる方法。

(3)特開昭59-78222号公報に記載されているように、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを、2官

能ラジカル重合性化合物および連鎖移動剤としてアルコキシシリル基を含有するメルカプトタンの存在下で共重合させる方法。

(4)特開昭60-23405号公報に記載されているように、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを、重合開始剤としてアルコキシシリル基を含有するアゾビスニトリル化合物を使用して重合する方法。

【0023】なお、(メタ)アクリル酸アルキルエステルなる表現は、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルを表す。

【0024】これらの共重合体(b)のなかでも、主鎖がアルキル基の炭素数1~12のアクリル酸アルキルエステル及びアルキル基の炭素数1~14のメタクリル酸アルキルエステルから選ばれるモノマーを主成分とする重合体が好ましい。

【0025】また、架橋可能な加水分解性のシリル基としては、メトキシシリル基及びエトキシシリル基等のアルコキシシリル基が反応後有害な副生成物を生成しないので好ましい。

【0026】重合体(b)の分子量は、小さくなると硬化物のタック性(ベタ付き)が大きくなりすぎ、大きくなると重合体(a)との混和性が低下し耐候性の向上効果が十分でなくなるので、数平均分子量として6000~30000に限定される。

【0027】上記重合体(b)の使用量は、重合体(a)100重量部に対して0.1~100重量部が好ましく、より好ましくは0.5~80重量部である。0.1重量部未満では耐候性向上の効果が小さくなり、100重量部を越えると硬化性及び硬化物の伸びが低くなる。

【0028】上記重合体(b)が添加されることによって、硬化物の耐候性が向上する。これにより、表面の光劣化が抑えられ、表面の微細なひび割れがおきにくくなる。そのため、汚れの付着する面積の増加が抑えられ、防汚性が向上する。

【0029】本発明1で用いられる化合物(c)は、エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体でエチレングリコールを5~90モル%含有し、数平均分子量が200~5000の化合物である。

【0030】化合物(c)において、エチレングリコール含有量が5モル%未満、又は90モル%を越えると充分な汚れ防止効果が得られない。化合物(c)において、数平均分子量が200未満になると、硬化物表面の液状分が増加し、逆に汚れやすくなり、また5000を越えると、組成物の系内に均一に分散させることが困難となる。

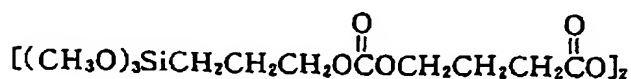
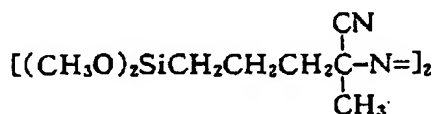
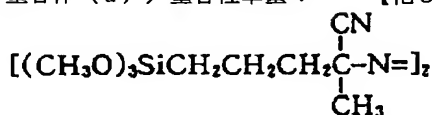
【0031】上記化合物(c)の使用量は、少なくなると防汚性の効果が乏しくなり、多くなると硬化時の伸び物性が低下し、シーリング材の基本物性が損なわれるので、重合体(a)と重合体(b)の合計100重量部に

対して10～200重量部に限定される。

【0032】以下、本発明2について説明する。

【0033】本発明2で用いられる重合体(d)は、請求項1記載の重合体(a)の存在下で前記一般式(1)で表されるビニル系単量体を重合して得られるものである。

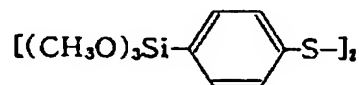
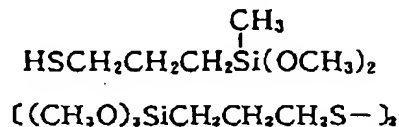
【0034】重合方法は、例えば、以下のように行われる。重合体(a)に上記のビニル系単量体及びラジカル重合開始剤を加え、攪拌しながら窒素気流下加熱するか、又は窒素気流下加熱した重合体(a)中にラジカル重合開始剤を予め溶解した上記のビニル系単量体を滴下しながら攪拌する。重合にあたっては溶剤は使用してもしなくてもかまわない。溶剤を使用する場合は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどの溶剤が例示されるが、重合体(a)が溶剤的な役割を果たすため、無溶剤で重合することができる。重合体(a)と上記のビニル系単量体との使用割合は、重合体(a)/重合性単量*



等のような化合物を使用することもできる。重合開始剤は、単独または2種類以上混合して用いられ、上記ビニル系単量体100重量部に対し、0.5～10重量部の割合で用いられるのが好ましい。

【0036】上記反応においては、連鎖移動剤を使用しても構わない。連鎖移動剤を使用する場合には、ラウリルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類や含ハロゲン化合物などの通常の化合物の他に反応性ケイ素官能基を含有する、例えば、

【化4】



等のような化合物を使用することもできる。連鎖移動剤は、単独または2種以上混合して用いられる。

【0037】重合温度はラジカル重合開始剤の種類にもよるが、通常50℃～150℃が好ましい。

【0038】本発明2で用いられる請求項1記載の化合物(c)において、エチレングリコール含有量が5モル

*体が50/1～1/50(重量比)の範囲で任意の割合で使用できる。特に重合体(a)とアクリル酸エステルを主成分とするビニル系単量体との相溶性が優れており、広い範囲でよく混ざり合う。また、重合体(a)中に少なくとも1つのオレフィン基が含まれていることが望ましい。これは重合体(a)中に含まれているオレフィン基がビニル系単量体を重合する際に、グラフト効率を高める役割をしているため、重合体(a)とビニル系単量体の重合物の相溶性がさらに高められるためである。

【0035】前記ラジカル重合開始剤としては、特に限定はなく、アゾビスイソブチルニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ-t-ブチルパーオキシド、パー-t-ブチルパーベンゾエートなどの通常の化合物の他に、ビス-アゾジシアノバレリックアシッドのような特殊ラジカル重合開始剤、さらには、反応性ケイ素官能基を含有する、例えば、

【化3】

%未満、又は90モル%を越えると十分な汚れ防止効果が得られない。上記化合物(c)において、数平均分子量が200未満になると、硬化物表面の液状分が増加し、逆に汚れやすくなり、また5000を越えると、組成物の系内に均一に分散させることが困難となる。

【0039】本発明2において、上記化合物(c)の使用量は、少なくなると防汚性の効果が乏しくなり、多くなると硬化時の伸び物性が低下し、シーリング材の基本物性が損なわれるので、重合体(d)100重量部に対して(c)が10~200重量部に限定される。

【0040】以下、本発明3について説明する。

【0041】本発明3は、本発明1における化合物(c)の代わりに、数平均分子量200~5000のポリエチレングリコール(e)を、重合体(a)と重合体(b)の合計100重量部に対して2~200重量部使用することの他は、本発明1と同様である。

【0042】本発明3で用いられる数平均分子量200~5000のポリエチレングリコール(e)としては、一般によく知られたものを使用できる。ポリエチレングリコール(e)において、数平均分子量が200未満になると、汚れ防止の効果が無くなり、また5000を越えると、伸び物性等のシーリング材の基本物性に支障をきたす。

【0043】上記ポリエチレングリコール(e)の使用量は、少なくなると防汚性の効果が乏しくなり、多くなると室温硬化性組成物の塗装性を阻害してしまうので、重合体(a)と重合体(b)の合計100重量部に対して2~200重量部に限定される。

【0044】以下、本発明4について説明する。

【0045】本発明4は、本発明2における化合物(c)の代わりに、数平均分子量200~5000のポリエチレングリコール(e)を、重合体(d)100重量部に対して2~200重量部使用することの他は、本発明2と同様である。

【0046】本発明4で用いられるポリエチレングリコール(e)において、数平均分子量が200未満になると、汚れ防止の効果が無くなり、また5000を越えると、伸び物性等のシーリング材の基本物性に支障をきたす。

【0047】上記ポリエチレングリコール(e)の使用量は、少なくなると防汚性の効果が乏しくなり、多くなると室温硬化性組成物の塗装性を阻害してしまうので、重合体(d)100重量部に対して2~200重量部に限定される。

【0048】以下、本発明5について説明する。

【0049】本発明5は、本発明1における化合物(c)の代わりに、n-パラフィン(融点20~150℃)、流動パラフィン及びn-アルカンから選ばれる少なくとも一種の化合物(f)を、重合体(a)と重合体(b)の合計100重量部に対して2~200重量部使

用することの他は、本発明1と同様である。

【0050】本発明5で用いられるn-パラフィン、流動パラフィン、n-アルカン(C_nH_{2n+2})は、一般によく知られたものを用いることができる。n-パラフィンの融点は、低くなると硬化物のべた付き(タック)が大きくなり、高くなると重合体(A)および重合体(B)との混和性が低下し耐候性の向上効果が十分でなくなるので、20~150℃のものに限定され、40~60℃のものが好ましい。n-アルカンの炭素数nは、小さくなると硬化物のべた付き(タック)が大きくなり、大きくなると重合体(A)および重合体(B)との混和性が低下し耐候性の向上効果が十分でなくなるので、8~15のものが好ましく、9~12のものがより好ましい。

【0051】上記化合物(f)の使用量は、少なくなると防汚性の効果が乏しくなり、多くなると室温硬化性組成物の塗装性を阻害してしまうので、重合体(a)と重合体(b)の合計100重量部に対して2~200重量部に限定される。

【0052】以下、本発明6について説明する。

【0053】本発明6は、本発明2における化合物(c)の代わりに、n-パラフィン(融点20~150℃)、流動パラフィン及びn-アルカンから選ばれる少なくとも一種の化合物(f)を、重合体(d)100重量部に対して2~200重量部使用することの他は、本発明2と同様である。

【0054】本発明6で用いられるn-パラフィン(融点20~150℃)、流動パラフィン及びn-アルカンから選ばれる少なくとも一種の化合物(f)において、n-パラフィンの融点は、低くなると硬化物のべた付き(タック)が大きくなり、高くなると重合体(d)との混和性が低下し耐候性の向上効果が十分でなくなるので、20~150℃のものに限定され、40~60℃のものが好ましい。n-アルカンの炭素数nは、小さくなると硬化物のべた付き(タック)が大きくなり、大きくなると重合体(d)との混和性が低下し耐候性の向上効果が十分でなくなるので、8~15のものが好ましく、9~12のものがより好ましい。

【0055】上記化合物(f)の使用量は、少なくなると防汚性の効果が乏しくなり、多くなると室温硬化性組成物の塗装性を阻害してしまうので、重合体(d)100重量部に対して2~200重量部に限定される。

【0056】以下、本発明7について説明する。

【0057】本発明7は、本発明1における化合物(c)の代わりに、融点が10~200℃であるアミン化合物、融点が10~200℃であるアミド化合物、融点が10~200℃である脂肪酸、融点が10~200℃であるアルコール、及び融点が10~200℃である脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも一種の化合物(g)を、重合体(a)と重合体(b)の合計100重

11

量部に対して0.1～20重量部使用することの他は、本発明1と同様である。

【0058】本発明7で用いられるアミン化合物、アミド化合物、脂肪酸、アルコール、又は脂肪酸エステルは、融点が10～200℃のものに限定される。融点が10℃未満であると硬化物表面にしみ出しが激しくなり、基材、塗膜を汚染する他、長期的な防汚保持ができなくなり、融点が200℃を越えると上記重合体(a)および重合体(b)との混合が困難になり、高温による溶融又は多量の溶剤が必要になる。融点の好ましい範囲は20～140℃である。

【0059】上記融点が10～200℃であるアミン化合物としては、例えば、ラウリルアミン(融点25℃)、ステアリアルアミン(融点50℃)、トリベンジルアミン(融点90℃)、ジフェニルアミン(融点53℃)、m-フェニレンジアミン(融点63℃)などが挙げられる。

【0060】上記融点が10～200℃であるアミド化合物としては、例えばラウリル酸アミド(融点86℃)、オレイン酸アミド(融点73℃)、エルカ酸アミド(融点82℃)、リシノール酸アミド(融点65℃)、N-ステアリルステアリン酸アミド(融点94℃)、N-ステアリルオレイン酸アミド(融点67℃)、N-オレイルステアリン酸アミド(融点74℃)、N-ステアリルエルカ酸アミド(融点74℃)、N-オレイルパルミチン酸アミド(融点69℃)、ラウリン酸ジエタノールアミド、パルミチン酸ジエタノールアミド、ミスチン酸ジエタノールアミド、カプリン酸ジエタノールアミドなどが挙げられる。

【0061】上記融点が10～200℃である脂肪酸としては、例えばラウリン酸(融点44℃)、トリデシル酸(融点45.5℃)、ミスチン酸(融点58℃)、ペンタデシル酸(融点54℃)、パルミチン酸(融点64℃)、ヘプタデシル酸(融点61℃)、ステアリン酸(融点72℃)、ノナデカン酸(融点69℃)、アラキシン酸(融点77℃)、ベヘン酸(融点82℃)、リグノセリン酸(融点84℃)、セロチン酸(融点87.9℃)、ヘプタコサン酸(融点82℃)、モンタン酸(融点89℃)、メリシン酸(融点94℃)、ラクセル酸(融点96℃)などが挙げられる。

【0062】上記融点が10～200℃であるアルコールとしては、例えばセチルアルコール(融点49℃)、ヘプタデシルアルコール(融点54℃)、ステアリアルアルコール(融点60℃)、ノナデシルアルコール(融点63℃)、エイコシルアルコール(融点65.5℃)、セリルアルコール(融点79℃)、メリシルアルコール(融点86.5℃)などが挙げられる。

【0063】上記融点が10～200℃である脂肪酸エステルとしては、例えばステアリン酸ブチル(融点23℃)、ステアリン酸モノグリセリド(融点58℃)、ペ

12

ンタエリスリトールテトラステアレート(融点65℃)、ステアリルステアレート(融点55℃)などが挙げられる。

【0064】上記化合物(g)の使用量は、少なくなると防汚性の効果が乏しくなり、多くなると硬化物の接着性を阻害してしまうので、重合体(a)と重合体(b)の合計100重量部に対して0.1～20重量部に限定される。

【0065】以下、本発明8について説明する。

【0066】本発明8は、本発明2における化合物(c)の代わりに、融点が10～200℃であるアミン化合物、融点が10～200℃であるアミド化合物、融点が10～200℃である脂肪酸、融点が10～200℃であるアルコール、及び融点が10～200℃である脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも一種の化合物(g)を、重合体(d)100重量部に対して0.1～20重量部使用することの他は、本発明2と同様である。

【0067】本発明8で用いられるアミン化合物、アミド化合物、脂肪酸、アルコール、又は脂肪酸エステルは、融点が10～200℃のものに限定される。融点が10℃未満であると硬化物表面にしみ出しが激しくなり、基材、塗膜を汚染する他、長期的な防汚保持ができなくなり、融点が200℃を越えると上記重合体(d)との混合が困難になり、高温による溶融又は多量の溶剤が必要になる。融点の好ましい範囲は20～140℃である。

【0068】上記化合物(g)の使用量は、少なくなると防汚性の効果が乏しくなり、多くなると硬化物の接着性を阻害してしまうので、重合体(d)100重量部に対して0.1～20重量部に限定される。

【0069】以下、本発明9について説明する。

【0070】本発明9は、本発明1における化合物(c)の代わりに、請求項1記載の化合物(c)、請求項3記載のポリエチレングリコール(e)、請求項5記載の化合物(f)及び請求項7記載の化合物(g)から選ばれる少なくとも2種以上の化合物群を、重合体(a)と重合体(b)の合計100重量部に対して0.1～200重量部使用することの他は、本発明1と同様である。

【0071】上記化合物群の使用量は、少なくなると防汚性の効果が乏しくなり、多くなると硬化物の接着性を阻害したり、室温硬化性組成物の塗装性を阻害してしまうので、重合体(a)と重合体(b)の合計100重量部に対して0.1～200重量部に限定される。

【0072】以下、本発明10について説明する。

【0073】本発明10は、本発明2における化合物(c)の代わりに、請求項1記載の化合物(c)、請求項3記載のポリエチレングリコール(e)、請求項5記載の化合物(f)及び請求項7記載の化合物(g)から

13

選ばれる少なくとも2種以上の化合物群を、重合体

(d) 100重量部に対して0.1~200重量部使用することの他は、本発明2と同様である。

【0074】上記化合物群の使用量は、少なくなると防汚性の効果が乏しくなり、多くなると硬化物の接着性を阻害したり、室温硬化性組成物の塗装性を阻害してしまうので、重合体(d) 100重量部に対して0.1~200重量部に限定される。

【0075】本発明1~10の室温硬化性組成物の必須成分は、上記の通りであり、このようにして得られた室温硬化性組成物は、それ自身かなりの粘着性を有しているが、上記必須成分以外にも、必要に応じて硬化触媒、接着付与剤、物性調整剤、充填剤、可塑剤、脱水剤、垂れ防止剤、老化防止剤などの物質を配合してもよく、また相溶する他の重合体をブレンドしてもよい。

【0076】上記の相溶する他の重合体としてはアクリル系重合体、各種ポリエーテルが特に好ましく、とりわけ、アルキル基の炭素数が2~14の(メタ)アクリル酸エステルを主成分とするアクリル系重合体や特公昭45-36319号公報、特公昭46-12154号公報、特公昭46-30711号公報、特公昭48-36960号公報及び特開昭52-73998号公報で提案されているケイ素官能基を有するポリエーテルなどが挙げられる。

【0077】上記硬化触媒は湿気硬化反応を促進する目的で添加される。硬化触媒としては、シラノール縮合触媒として公知のものが使用できる。例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチルスズジアセチルアセトナート、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類、オクチル酸鉛等や他の酸性触媒及び塩基性触媒等公知のシラノール縮合触媒が有効に使用され、これらは、1種単独または2種以上混合して使用される。

【0078】上記接着付与剤としては、各種シランカップリング剤、例えば、アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0079】上記物性調整剤は引っ張り物性を改善する目的で添加される。上記物性調整剤の例としては、1分子中にシラノール基を1個有するシリコン化合物があり、例えば、トリフェニルシラノール、トリアルキルシラノール、ジアルキルフェニルシラノール、ジフェニル

14

アルキルシラノール等が挙げられ、その他にも加水分解して1分子中にシラノール基を1個有する化合物を生成するシリコン化合物があり、例えば、トリフェニルメトキシシラン、トリアルキルメトキシシラン、ジアルキルフェニルメトキシシラン、ジフェニルアルキルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリアルキルエトキシシラン等が挙げられる。上記物性調整剤は単独または、2種以上併用しても良い。

【0080】上記充填剤は硬化物の補強の目的で添加される。上記充填剤として、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、含水ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、シリカ、二酸化チタン、クレー、タルク、カーボンブラック等が挙げられる。上記充填剤は単独または、2種以上併用しても良い。

【0081】上記可塑剤は硬化後の伸び物性を高めたり、低モジュラス化する目的で添加される。上記可塑剤としては、例えば、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル等の脂肪酸一塩基酸エステル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪酸二塩基酸エステル、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。上記可塑剤は単独または、2種類以上を併用しても良い。

【0082】上記脱水剤は保存中における水分を除去する目的で添加される。上記脱水剤として、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ジメトルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のシラン化合物が挙げられる。

【0083】上記垂れ防止剤は作業時の垂れを抑える目的で添加される。上記垂れ防止剤としては、例えば、水添ヒマシ油誘導体、脂肪酸アマイドワックス、ステアaryl酸アルミニウム、ステアaryl酸バリウム等が挙げられる。上記垂れ防止剤は単独または、2種類以上を併用しても良い。

【0084】本発明1~10の組成物には、さらに必要に応じて補強材、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、トルエンやアルコール等の各種溶剤などの各種添加剤を配合してもよい。

【0085】

【発明の実施の形態】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0086】参考例1 (重合体(b)の合成)

重合体(b)に相当する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を以下の方法に従って合成し、重合体(B)と名付けた。温度計・冷却管・滴下ロート付きの2リットルのセパラブルフラスコに、トルエン200gを仕込み、攪拌・窒素パージしながら、オイルバスで80℃まで昇温した後、アゾビスクロヘキサンカルボニトリル2gをトルエン10gに溶解した溶液を添加し、これに

15

アクリル酸-n-ブチル150g、メタクリル酸メチル330g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン25gの混合液を2時間かけて滴下し重合させた。

【0087】滴下終了後3時間後に、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル2gを、トルエン10gに溶解した溶液を追添加して2時間加熱撹拌を続け、重合反応を終了し、固形分が70.2%の反応溶液（架橋可能な加水分解性のシリル基を有するアクリル系共重合体）を得た。上記架橋可能な加水分解性のシリル基を有するアクリル系共重合体のゲルパーミエションクロマトグラフィー（以下、GPCという）によるスチレン換算分子量は、数平均分子量で5300であり、重量平均分子量で9900であった。

【0088】参考例2 〔重合体(d)の合成〕

重合体(d)に相当する重合体を以下の方法に従って合成し、重合体(D)と名付けた。温度計・冷却管・滴下ロート付きの2リットルのセパラブルフラスコに、エクセスターESS2410（商品名、旭硝子社製、数平均分子量17000、 $M_w/M_n=1.4$ ）500gおよびトルエン200gを仕込み、撹拌・窒素パージしながら、オイルバスで80℃まで昇温した後、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル2gをトルエン10gに溶解した溶液を添加し、これにメタクリル酸メチル500g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン50gの混合液を1時間かけて滴下し重合させた。

【0089】滴下終了3時間後にアゾビスシクロヘキサンカルボニトリル2gをトルエン10gに溶解した溶液を追添加し、さらに3時間後にアゾビスイソブチロニトリル2gをトルエン10gに溶解した溶液を添加して2時間加熱撹拌を続け、重合反応を終了した。これにより、重合体(d)を得た。

【0090】実施例1～7、比較例1

〔室温硬化性組成物の調製〕表1に示した材料を、表1に示した各配合組成（単位 重量部）にて配合し室温硬化性組成物を得た。詳細には、以下に示すMSS903、MSポリマーS-203、重合体(B)、又は重合体(D)に、炭酸カルシウム、酸化チタン、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール共重合体及び可塑剤としてのポリプロピレングリコールを、密封した撹拌機で均一に混合し、110℃で2時間減圧加熱脱水した後、30℃まで冷却後、さらに残りの添加剤を均一に分散して室温硬化性組成物を得た。

【0091】尚、表1に示した材料は、以下のものを用いた。

16

「MSS903」：商品名、鐘淵化学社製、重合体(a)と重合体(b)の、重合体(a)：重合体(b)=30：70（重量比）ブレンド物

「MSポリマーS-203」：商品名、鐘淵化学社製、重合体(a)相当物

「重合体(B)」：参考例1により得られた重合体

「重合体(D)」：参考例2により得られた重合体

「化合物(C1)」：ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール共重合体、エチレングリコール50モル%、数平均分子量1800、三洋化成社製、商品名「ニューボール50HB-660」

「炭酸カルシウム」：白石工業社製、商品名「CCR」

「酸化チタン」：石原産業社製、商品名「タイペークCR-90」

「ポリプロピレングリコール」：旭硝子社製、商品名

「エクセノール3020」

「脱水剤」：ビニルメトキシシラン

「接着付与剤」：アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン

「硬化触媒」：ジブチルスズジラウレート

【0092】〔性能試験〕

耐汚れ性評価

この室温硬化性組成物を用いて、50mm×50mm、厚み2mmのシートを作製し、温度20℃、相対湿度65%の条件で1週間養生した後、このシートを、大阪府堺市築港新町の建物の屋上で、南面30度の条件で3ヶ月屋外暴露試験をし、試験前後の明度指数 L^* を、色彩色差計（ミノルタ社製、型式CR-300）を用いCIE（国際照明委員会）1976に準じて測定して、以下の基準で耐汚れ性を判定した。その判定結果を表1に示した。

【0093】

○：（試験前の L^* 値－試験後の L^* 値）が、15以下である。

△：（試験前の L^* 値－試験後の L^* 値）が、15を超えて、20以下である。

×：（試験前の L^* 値－試験後の L^* 値）が、20を超えている。

【0094】伸び評価：JIS K 6301に準拠する、ダンベル3号を用いた引張り試験にて、この室温硬化性組成物の硬化後の伸びを評価した。なお、試験体の作製法は、上記のJIS K 6301に従って行った。得られた結果を表1に示した。

【0095】

【表1】

17

18

	実施例							比較例
	1	2	3	4	5	6	7	1
MSS903	100	100	100	—	—	—	—	100
MSポリマーS-203	—	—	—	80	80	—	—	—
重合体 (B)	—	—	—	20	20	—	—	—
重合体 (D)	—	—	—	—	—	100	100	—
化合物 (C1)	60	30	15	60	15	60	15	—
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化チタン	20	20	20	20	20	20	20	20
可塑剤	—	30	45	—	45	—	45	60
脱水剤	3	3	3	3	3	3	3	3
接着付与剤	2	2	2	2	2	2	2	2
硬化触媒	2	2	2	2	2	2	2	2
評価 耐汚れ性	○	○	○	○	○	○	○	△
伸び (%)	480	520	550	510	560	440	550	600

【0096】実施例8～19

〔室温硬化性組成物の調製〕実施例1～7における「化合物 (C1)」の代わりに、以下に示す「化合物 (C2)」又は「化合物 (C3)」を用いた他は、実施例1～7と同様にして室温硬化性組成物を調製し、実施例1と同様にして性能評価した。各配合組成及び性能評価を表2又は表3に示した。

*

*【0097】「化合物 (C2)」：ポリエチレングリコール、数平均分子量500、三洋化成社製

「化合物 (C3)」：ポリエチレングリコール、数平均分子量2000、日本油脂社製

【0098】

【表2】

	実施例					
	8	9	10	11	12	13
MSS903	100	100	100	100	100	100
化合物 (C2)	60	30	15	—	—	—
化合物 (C3)	—	—	—	60	30	15
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100	100
酸化チタン	20	20	20	20	20	20
可塑剤	—	30	45	—	30	45
脱水剤	3	3	3	3	3	3
接着付与剤	2	2	2	2	2	2
硬化触媒	2	2	2	2	2	2
評価 耐汚れ性	○	○	○	○	○	○
伸び (%)	420	510	500	480	490	520

【0099】

【表3】

19

20

	実 施 例					
	14	15	16	17	18	19
MSポリマーS-203	80	80	80	—	—	—
重 合 体 (B)	20	20	20	—	—	—
重 合 体 (D)	—	—	—	100	100	100
化 合 物 (C2)	60	30	15	—	—	—
化 合 物 (C3)	—	—	—	60	30	15
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100	100
酸 化 チ タ ン	20	20	20	20	20	20
可 塑 剤	—	30	45	—	30	45
脱 水 剤	3	3	3	3	3	3
接 着 付 与 剤	2	2	2	2	2	2
硬 化 触 媒	2	2	2	2	2	2
評 耐 汚 れ 性	○	○	○	○	○	○
価 伸 び (%)	480	520	550	510	490	520

【0100】実施例20～37

〔室温硬化性組成物の調製〕実施例1～7における「化合物(C1)」の代わりに、以下に示す「化合物(C4)」、「化合物(C5)」又は「化合物(C6)」を用いた他は、実施例1～7と同様にして室温硬化性組成物を調製し、実施例1と同様にして性能評価した。各配合組成及び性能評価を表4、表5又は表6に示した。 *

20*【0101】「化合物(C4)」：融点40～42℃のn-パラフィン、和光純薬社製

「化合物(C5)」：流動パラフィン、和光純薬社製

「化合物(C6)」：n-ウンデカン、和光純薬社製

【0102】

【表4】

	実 施 例					
	20	21	22	23	24	25
MSS903	100	100	100	100	100	100
化 合 物 (C4)	40	20	—	—	—	—
化 合 物 (C5)	—	—	40	20	—	—
化 合 物 (C6)	—	—	—	—	40	20
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100	100
酸 化 チ タ ン	20	20	20	20	20	20
可 塑 剤	20	40	20	40	20	40
脱 水 剤	3	3	3	3	3	3
接 着 付 与 剤	2	2	2	2	2	2
硬 化 触 媒	2	2	2	2	2	2
評 耐 汚 れ 性	○	○	○	○	○	○
価 伸 び (%)	550	560	550	540	540	510

【0103】

【表5】

		実 施 例					
		2 6	2 7	2 8	2 9	3 0	3 1
MSポリマーS-203		80	80	80	80	80	80
重 合 体 (B)		20	20	20	20	20	20
化 合 物 (C4)		40	20	—	—	—	—
化 合 物 (C5)		—	—	40	20	—	—
化 合 物 (C6)		—	—	—	—	40	20
炭酸カルシウム		100	100	100	100	100	100
酸 化 チ タ ン		20	20	20	20	20	20
可 塑 剤		20	40	20	40	20	40
脱 水 剤		3	3	3	3	3	3
接 着 付 与 剤		2	2	2	2	2	2
硬 化 触 媒		2	2	2	2	2	2
評 価	耐 汚 れ 性	○	○	○	○	○	○
	伸 び (%)	510	520	490	510	560	520

【0104】

20 【表6】

		実 施 例					
		3 2	3 3	3 4	3 5	3 6	3 7
重 合 体 (D)		100	100	100	100	100	100
化 合 物 (C4)		40	20	—	—	—	—
化 合 物 (C5)		—	—	40	20	—	—
化 合 物 (C6)		—	—	—	—	40	20
炭酸カルシウム		100	100	100	100	100	100
酸 化 チ タ ン		20	20	20	20	20	20
可 塑 剤		20	40	20	40	20	40
脱 水 剤		3	3	3	3	3	3
接 着 付 与 剤		2	2	2	2	2	2
硬 化 触 媒		2	2	2	2	2	2
評 価	耐 汚 れ 性	○	○	○	○	○	○
	伸 び (%)	480	520	530	490	510	500

【0105】実施例38～43

〔室温硬化性組成物の調製〕実施例1～7における「化合物(C1)」の代わりに、「ステアリアルアミン」、「ラウリン酸アミド」、「ステアリアルアルコール」、「パルミチン酸」又は「ラウリルアミン」を用いた他

は、実施例1～7と同様にして室温硬化性組成物を調製し、実施例1と同様にして性能評価した。各配合組成及び性能評価を表7に示した。

【0106】

【表7】

23

24

	実 施 例					
	38	39	40	41	42	43
MSS903	100	100	100	100	100	100
ステアリルアミン	3	5	—	—	—	—
ラウリン酸アミド	—	—	5	—	—	—
ステアリルアルコール	—	—	—	5	—	—
パルミチン酸	—	—	—	—	5	—
ラウリルアミン	—	—	—	—	—	5
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100	100
酸 化 チ タ ン	20	20	20	20	20	20
可 塑 剤	60	60	60	60	60	60
脱 水 剤	3	3	3	3	3	3
接 着 付 与 剤	2	2	2	2	2	2
硬 化 触 媒	2	2	2	2	2	2
評 価						
耐 汚 れ 性	○	○	○	○	○	○
伸 び (%)	420	440	410	420	390	400

【0107】

【発明の効果】本発明 1 ～ 1 0 の室温硬化性組成物は、硬化後において、伸び性や引張り強度などの物性を損な

うことなく表面が艶消しされ、また、施工後、粉塵やほこり等の付着による汚れも防ぐことができるので、シーリング材、接着剤等として好適に使用出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 9 J 143/04

識別記号

F I

C 0 9 J 143/04